



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015124596, 23.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.06.2015Дата регистрации:
14.12.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.06.2015

(45) Опубликовано: 10.01.2017 Бюл. № 1

Адрес для переписки:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ТУСУР,
патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Томский
государственный университет систем
управления и радиотехники" (ТУСУР)
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2404128 C2, 20.11.2010. RU
88165 U1, 27.10.2009. RU 2497166 C1, 27.10.2013.
RU 2439637 C1, 10.01.2012.

(54) ПИГМЕНТ ДЛЯ ПОГЛОЩАЮЩИХ ТЕРМОСТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области создания пигментов и покрытий для пассивных методов термостабилизации объектов. Описан способ получения пигмента для поглощающих термостабилизирующих покрытий на основе манганитов редкоземельных элементов, обладающих фазовым переходом в зависимости излучательной способности от температуры, с общей формулой $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, включающий использование смеси порошков La_2O_3 , SrCO_3 и MnCO_3 , их перемешивание и прогревание до

образования твердого раствора с последующим размалыванием, в котором прогрев ведут в две последовательные стадии: сначала 2 часа при 800°C, затем 2 часа при 1200°C, при этом термостабилизирующий пигмент имеет концентрацию стронция 20 мас. %. Технический результат: разработан способ получения пигмента с хорошими термостабилизирующими свойствами и увеличенным диапазоном изменения излучательной способности в области фазового перехода. 1 табл.

RU 2 606 446 C1

RU 2 606 446 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015124596, 23.06.2015**

(24) Effective date for property rights:
23.06.2015

Registration date:
14.12.2016

Priority:

(22) Date of filing: **23.06.2015**(45) Date of publication: **10.01.2017** Bull. № 1

Mail address:

**634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, TUSUR, patentno-
informatsonnyj otdel**

(72) Inventor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Tomskij
gosudarstvennyj universitet sistem upravleniya
i radioelektroniki" (TUSUR) (RU)**

(54) **PIGMENT FOR ABSORBING HEAT-STABILISING COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of pigments and coatings for passive methods of heat stabilisation of objects. Described is a method of producing a pigment for absorbing heat-stabilising coatings based on manganites of rare-earth elements, having phase transition in dependence of emissivity on temperature, a having general formula $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, involving using mixture of powders La_2O_3 , SrCO_3 and

MnCO_3 , mixing and heating to formation of solid solution with subsequent grinding, where heating is carried out in two successive steps: first for 2 hours at 800 °C, then for 2 hours at 1,200 °C, wherein heat stabilising pigment has strontium concentration of 20 wt%.

EFFECT: method of producing pigment with good heat stabilising properties and increased variation range of emissivity in region of phase transition.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к области создания пигментов и покрытий для пассивных методов термостабилизации объектов, а именно к материалам, изменяющим степень черноты в зависимости от температуры. Изобретение может быть использовано в космической технике, а также в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности, строительной индустрии в качестве терморегулирующих покрытий для термостабилизации защищаемых устройств или технологических объектов.

Широко известны материалы с фазовыми переходами электрической проводимости и диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры, которые используются в качестве сигнетоэлектриков и элементов памяти запоминающих устройств. Эти материалы представляют собой керамику на основе манганитов, никелитов и кобальтатов редкоземельных элементов, титанатов бария и стронция с общей формулой $A_{(1-x)}B_xC_{(1-x)}DyO_z$, в которых основообразующие катионы А и С частично замещены элементами В и D [Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением, УФН, 1996, Т. 166, №8, с. 834-858], [McQueeney R.J., Sarrao J.L., Osborn R. Phonon densities of states of $La_{2-x}Sr_xNiO_4$: Evidence for strong electron-lattice coupling. Physical Review B. 1999, Vol. 60, No 1, pp. 80-83], [Сабури О. Полупроводники на основе титаната бария. Москва: «Энергоиздат», 1982, 301 с.]. В качестве элементов А, В, С и D обычно используют элементы с валентностью, равной или меньшей валентности замещаемого катиона (например, ионы La замещают ионами Sr или Ca, ионы Ba замещают ионами Sr или Ca, ионы Ti замещают ионами Zr, Sn и др.).

В работе [Kazunori Sihmazaki, Sumikata Tachikava. Arika Ohishi. Design and Preliminary Test Results of Variable Emittance Device. Proceedings of 7th International Symposium on "Materials in Space Environment", Toulouse, France, 16-20 June 1997 (SP 399 August 1997)] впервые было предложено использовать подобную керамику для получения фазовых переходов в зависимости излучательной способности от температуры. В частности, показано, что материал состава $LaSrMnO_3$, полученный в виде плотноупакованных спрессованных и спеченных образцов, представляющих собой керамическую плитку, обладает фазовыми переходами излучательной способности вблизи температуры 293 К. Здесь же предложено использовать эту керамическую плитку в качестве термостабилизирующего покрытия узлов космических аппаратов, требующих поддержания высокой температуры.

В работе [G. Tang and Y. Yu and Y. Cao and W. Chen, The thermochromic properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ compounds, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 92, pp. 1298-1301, 2008] авторы изучали зависимость излучательной способности от температуры керамических плиток соединений $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ с концентрациями замещающего Sr^{2+} $x \leq 0,30$. При $x = 0,2$ изменение излучательной способности в диапазоне температур от $-100^\circ C$ до $+100^\circ C$ составило 0,33. Наибольшее изменение, равное 0,374, достигнуто при $x = 0,175$.

В поисках других материалов с фазовыми переходами излучательной способности от температуры исследователи традиционно продолжали работать с материалами, имеющими фазовые переходы в зависимости электрических свойств от температуры. А это - обязательно твердые керамические материалы.

Так, в частности, известен материал в виде керамических таблеток с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, обладающий диэлектрическими характеристиками в высокотемпературной области, где излучательная способность большая, и металлическими характеристиками в низкотемпературной области, где излучательная способность низкая [Ma Yiping. Temperature induced emissivity reversibly variable material. Патент № CN 1544390 A (China), опубликован 10.11.2004].

Материал предложено применять в устройствах для кондиционирования воздуха.

Известно также покрытие с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, представляющее собой композитную пленку [Mase Ichiro, Makamura Yasuyuki, Shimawa Yuichi et al. Thermal control device and thermal control method. Патент №JP 2002120799 (Japan), опубликован 23.04.2002]. Пленка состоит из комбинации материала с фазовым переходом, который обладает диэлектрическими характеристиками в высокотемпературной области, где излучательная способность большая, и металлическими характеристиками в низкотемпературной области, где излучательная способность низкая, и материала основы с высокой излучательной способностью в области высоких температур. Покрытие предназначено к применению в устройствах контроля и управления температурой.

Известен материал с обратимо изменяющейся излучательной способностью в зависимости от температуры, применяемый в устройствах для уменьшения парникового эффекта и снижения загрязнения окружающей среды [Ma Yiping. "Air conditioning Type" construction coating and manufacturing process of the same. Патент №WO 2002098997 A1, опубликован 12.12.2002.]. Материал включает смесь хлорида кобальта и водорастворимых смол с добавками окиси ванадия и окиси вольфрама, а также наполнитель и воду, то есть материал представляет собой водный раствор. Здесь один из компонентов, а именно хлорид кобальта с добавками органических соединений (гексаметилен тетрамина и фтолатов триарилметана), имеет высокую поглощательную способность солнечного излучения, а другой компонент, состоящий из окислов ванадия и вольфрама, имеет зависящую от температуры излучательную способность. Данный материал используется в виде добавки в известные готовые краски путем нанесения на внешние поверхности для поддержания температуры зданий: зимой поглощает солнечное излучение и повышает температуру, летом отражает солнечную энергию и понижает температуру в диапазоне 12 градусов от комнатной температуры. Недостатками данного материала являются следующие:

- этот материал не является самостоятельным покрытием, а выполняет функцию термостабилизации только при смешивании с краской;
- он является многокомпонентным, включает как минимум шесть компонентов (три типа оксидов + два органических соединения + водорастворимые смолы);
- термостабилизирующими свойствами обладает не весь материал покрытия, а только его часть (соединение на основе двух типов оксидов), что снижает эффективность стабилизации.

За прототип, как наиболее близкий по составу и способу получения, выберем материал на основе манганита редкоземельных элементов [Михайлов М.М. Поглощающий термостабилизирующий материал на основе манганитов редкоземельных элементов, способ его получения и термостабилизирующее покрытие на его основе. Патент РФ №2404128 от 20 ноября 2010 года по заявке №2008118831 от 12 мая 2008 года], который представляет собой порошок $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Способ его получения, как и всех остальных порошков, заключается в смешивании исходных компонентов в выбранной пропорции, прогревании смеси до образования твердого раствора, в котором катионы редкоземельного элемента лантана частично замещены ионами стронция.

Недостатком этого способа является малый диапазон изменения излучательной способности в области фазового перехода $\Delta\epsilon$.

Таким образом, задачей изобретения является разработка пигмента с хорошими термостабилизирующими свойствами и увеличенным по сравнению с прототипом

диапазоном изменения излучательной способности в области фазового перехода $\Delta\epsilon$.

Для получения порошков манганитов редкоземельных элементов с общей формулой $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в синтезе используют те же смеси порошков La_2O_3 , SrCO_3 и MnCO_3 , что и в прототипе. Указанный материал получают следующим способом. Рассчитывают весовую концентрацию компонентов для получения требуемого состава соединения $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, затем их перемешивают и прогревают до образования твердого раствора с последующим размалыванием. В отличие от прототипа нагрев ведут не в одну, а в две стадии: сначала прогревают 2 час при 800°C , затем 2 час при 1200°C и процесс завершают размолотом.

Полученный порошкообразный термостабилизирующий материал используется как пигмент для получения красок, обладающих свойством изменять свою излучательную способность в зависимости от температуры. Пигмент готов к применению, при этом он может храниться в таком виде некоторое время.

В таблице приведены характеристики заявляемого термостабилизирующего пигмента состава $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в диапазоне температур от -70° до $+120^\circ\text{C}$ с концентрацией стронция 20 мас. %, полученного двойным последовательным прогревом, и прототипа такого же состава, полученного при разовом прогреве смесей порошков. В таблице приняты следующие обозначения:

$\Delta\epsilon$ - диапазон изменения излучательной способности в заданном интервале температуры;

$\epsilon_{\max}$ - абсолютное максимальное значение излучательной способности в заданном интервале температуры;

$\epsilon_{\min}$ - абсолютное минимальное значение излучательной способности в заданном интервале температуры;

T_p - рабочая температура в области фазового перехода, определяемая как среднеарифметическое от минимального и максимального значений температуры в области фазового перехода, $T_p = (T_{\max} - T_{\min})/2$; $d\epsilon/dT$ - крутизна характеристики изменения излучательной способности в заданном интервале температуры.

Таблица. Характеристики порошков $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, полученных однократным прогревом 2 час при 1200°C и двойным прогревом в режиме $800^\circ\text{C} \times 2 \text{ часа} \rightarrow 1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ часа}$

Параметр	$\epsilon_{\min}$	$\epsilon_{\max}$	$\Delta\epsilon$	$d\epsilon/dT, ^\circ\text{K}^{-1}$	T_p, K
Порошок (двойной прогрев)	0,41	0,79	0,38	0,03	293
Прототип (однократный прогрев)	0,44	0,74	0,3	0,02	293

Из таблицы следует, что в указанном диапазоне температуры образец, полученный в виде порошка при двойном последовательном прогреве по таким характеристикам, как крутизна фазового перехода и рабочая температура, не уступает прототипу, полученному при однократном прогреве, а по таким характеристиками, как $\Delta\epsilon$ и $d\epsilon/dT$, даже превышает его.

Список использованных источников

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением. УФН, 1996, Т. 166, №8, с. 834-858.
2. McQueeney R.J., Sarrao J.L., Osborn R. Phonon densities of states of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$: Evidence for strong electron-lattice coupling. Physical Review B. 1999, Vol. 60, No 1, pp. 80-84.
3. Сабури О. Полупроводники на основе титаната бария. Москва, «Энергоиздат», 1982, 301 с.
4. Kazunori Sihmazaki, Sumikata Tachikava. Arika Ohishi. Design and Preliminary Test Results of Variable Emittance Device. Proceedings of 7th International Symposium on "Materials in Space Environment", Toulouse, France, 16-20 June 1997 (SP 399 August 1997).
5. G. Tang and Y. Yu and Y. Cao and W. Chen, The thermochromic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ compounds, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 92, pp. 1298-1301, 2008.
6. Ma Yiping. Temperature induced emissivity reversibly variable material. Патент № CN 1544390 A (China), опубликован 10.11.2004.
7. Mase Ichiro, Makammura Yasuyuki, Shimawa Yuichi et al. Thermal control device and thermal control method. Патент № JP 2002120799 (Japan), опубликован 23.04.2002.
8. Ma Yiping. "Air conditioning Type" construction coating and manufacturing process of the same. Патент № WO 2002098997 A1, опубликован 12.12.2002.
9. Михайлов М.М. Поглощающий термостабилизирующий материал на основе манганитов редкоземельных элементов, способ его получения и термостабилизирующее покрытие на его основе. Патент РФ №2404128 от 20 ноября 2010 года по заявке №2008118831 от 12 мая 2008 года.

(57) Формула изобретения

Способ получения пигмента для поглощающих термостабилизирующих покрытий на основе манганитов редкоземельных элементов, обладающих фазовым переходом в зависимости излучательной способности от температуры, с общей формулой $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, включающий использование смеси порошков La_2O_3 , SrCO_3 и MnCO_3 , их перемешивание и прогревание до образования твердого раствора с последующим размалыванием, отличающийся тем, что прогрев ведут в две последовательные стадии: сначала 2 часа при 800°C , затем 2 часа при 1200°C , при этом термостабилизирующий пигмент имеет концентрацию стронция 20 мас. %.